

УДК 621.35

doi:10.20998/2413-4295.2020.02.14

**ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ Co-W-ZrO<sub>2</sub> НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ****Т. О. НЕНАСТИНА<sup>1\*</sup>, М. В. ВЕДЬ<sup>2</sup>, М. Д. САХНЕНКО<sup>3</sup>, С. І. ЗЮБАНОВА<sup>3</sup>**<sup>1</sup>кафедра технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, УКРАЇНА<sup>2</sup>кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА<sup>3</sup>кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА  
\*e-mail: nenastina@ukr.net

**АНОТАЦІЯ** Доведено можливість електросинтезу і керування складом та морфологією поверхні композиційних електролітичних покриттів (КЕП) кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. Композити на основі кобальту, осажені на підкладку з міді з білігандних цитратно-пірофосфатних електролітів при густині імпульсного струму 4 А/дм<sup>2</sup>, відрізняються розгалуженою поверхнею і більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму, який майже у 5 разів більший ніж у покриттях, осаджених при 10 А/дм<sup>2</sup>, та зниженням відсотку кисню удвічі (до 5,5 %). Це пояснюється гальмуванням реакції виділення газоподібного водню та участю ад-атомів водню у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Покриття, осажені із застосуванням імпульсного струму, можна вважати композитами складу Co-W-ZrO<sub>2</sub>, в яких оксидна фаза утворюється безпосередньо в електродному процесі як інтермедіат неповного відновлення вольфраматів. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної і сферичної форми з розмірами кристалітів 80 – 180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 – 3 мкм. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За параметрами шорсткості поверхні Ra і Rq покриття відносяться до 9 класу шорсткості. Завдяки кількісному складу, морфології й фрактальності поверхні мікротвердість і корозійна стійкість систем Co-W-ZrO<sub>2</sub>, одержаних за густини струму 4 А/дм<sup>2</sup> на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм<sup>2</sup>, і у 3 рази перевищує відповідні характеристики підкладки. Показано, що вольфрамвмісним КЕП притаманні каталітична активність у реакції окиснення етанолу і корозійна стійкість у середовищах різної кислотності.

**Ключові слова:** композиційні електролітичні покриття; імпульсний електроліз; вольфрам; кобальт; цирконій; фрактальний аналіз поверхні; каталітична активність; корозійна стійкість

**THE EFFECT OF SURFACE MORPHOLOGY OF CO-W-ZrO<sub>2</sub> COMPOSITE ELECTROLYTIC COATINGS ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF ALLOYS****T. NENASTINA<sup>1</sup>, M. VED<sup>2</sup>, M. SAKHNENKO<sup>3</sup>, S. ZUBANOVA<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Department of Technologies of Road-Building Materials and Chemistry, Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, UKRAINE<sup>2</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE<sup>3</sup> Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

**ABSTRACT** The possibility of electrosynthesis and control of the composition and surface morphology of the composite electrolytic coatings (CEC) of cobalt with refractory metals by varying the pulse current density has been proved. Composites deposited on copper substrate from biligand citrate-pyrophosphate electrolytes at 4 A/dm<sup>2</sup> are distinguished by a developed surface and a more uniform distribution of components on the surface, increased tungsten content, almost 5 times higher than coatings deposited at 10 A/dm<sup>2</sup>, and a half reduction in oxygen percentage (up to 5.5%). This is explained by the inhibition of the hydrogen gas evolution reaction and the participation of hydrogen ad-atoms in the chemical reduction of intermediate tungsten oxides to metal when polarization is interrupted. Coatings obtained using pulsed current can be considered as composites of the composition Co-W-ZrO<sub>2</sub>, in which the oxide phase is formed directly in the electrode process as an intermediate for the incomplete reduction of tungstates. The topography of the films is characterized by the presence of grains of elliptical and spherical shape with crystallite sizes of 80 – 180 nm. On the main surface there are protrusions (large grains) with a diameter of 1–3 microns. The fractal dimension of the surface is 2.77, which indicates the 3D crystal growth mechanism during coating formation. According to the surface roughness parameters Ra and Rq, coatings belong to the 9th roughness class. Due to the quantitative composition, surface morphology and fractality, the microhardness and corrosion resistance of Co-W-ZrO<sub>2</sub> systems deposited at a current density of 4 A/dm<sup>2</sup> are 20% higher than the coatings obtained at 10 A/dm<sup>2</sup>, and 3 times higher than the corresponding characteristics of the substrate. It was shown the catalytic activity of tungsten containing CEC in ethanol oxidizing reaction and corrosion resistance in media of different acidity.

**Keywords:** composite electrolytic coatings; pulsed electrolysis; tungsten; cobalt; zirconium; fractal analysis of the surface; catalytic activity; corrosion resistance

**Вступ**

Напрямок нанотехнології по розробці мікро- та нано-електромеханічних систем, який стрімко

розвивається останнім часом, вимагає нових параметрів для характеристики геометрії і властивостей поверхні. Мікроелектромеханічні

пристрої дуже чутливі до зміни найтоншого шару матеріалу на поверхні, тому останній має бути міцно зчепленим з основою. Тонкі покриття з високою адгезією до підкладки отримують переважно електрохімічним осадженням. У поточний час у світовій практичній гальванотехніці спостерігається перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів і композитів, яким притаманні функціональні властивості, які неадитивно перевищують показники сплавотвірних компонентів. Серед практично важливих окреме місце посідають композиції, утворені кобальтом, нікелем і залізом [1–4], як їх сплави з тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом і цирконієм, так і композиційні електролітичні покриття (КЕП) [5–8]. Одна з причин такої уваги полягає в тому, що покриття з тугоплавкими металами притаманні високі корозійна стійкість та механічна міцність і мікротвердість [9–11], що реалізуються саме у поверхневих шарах. Однак при нанесенні покриттів на сталеві підкладки, а особливо при цілеспрямованому формуванні систем із заданими властивостями необхідно визначити важелі впливу і керування кількісним і фазовим складом, морфологією і рельєфом поверхні гальванічних осадів, які є найважливішими чинниками функціональності [12–14]. Безсумнівно, що склад електролітів, їх кислотність [11], а особливо співвідношення концентрацій компонентів [8,9], є серед низки таких факторів. Склад електродно-активних частинок, які розряджаються на катоді, суттєво залежить від кислотності електроліту, яка впливає не тільки на ступінь протонування лігандів та їх склад, а й на імовірність полімеризації монооксометалатів [15–17]. Окремого врахування потребує оцінка можливості утворення в розчині гетероядерних комплексних сполук варійованого складу, в яких оксосполуки, зокрема і вольфраму, відіграють роль не тільки комплексотвірників завдяки високій акцепторній ємності металу в ступеню окиснення +6, а й лігандів, що обумовлено донорними властивостями кисню(–2).

Факторами впливу на співосадження металів різної валентності, до яких відносяться кобальт, вольфрам і цирконій, є режими електролізу (стаціонарний або імпульсний) і густина струму поляризації [18–24]. Саме змінення густини струму у визначеному діапазоні дозволяє збагачувати покриття тим або іншим компонентом. Використання робочих густин струму, вищих за граничний по відношенню до сплавотвірних металів, веде до інтенсифікації суміщеної реакції виділення водню, знижує вихід за струмом цільової реакції та якість покриттів. Отже, густина катодного струму, разом із кількісним складом електроліту, є ключовим важелем керування маршрутом електрохімічного процесу і, відтак, складом і морфологією покриття, що формується. Проведені дослідження [25] довели, наприклад, що застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності осадження тернарного

сплаву Co-Mo-W варійованого складу і зростанню виходу за струмом до 70–75 %. Означені ефекти досягаються за рахунок декількох взаємопов'язаних чинників: по-перше, підвищення густини струму в імпульсі відносно гальваностатичного режиму створює умови для досягнення більш негативних потенціалів відновлення вольфраму. По-друге, переривання поляризації під час паузи сприяє більш повному перебігу хімічних реакцій у приелектродному шарі, стадій дифузії, адсорбції та десорбції електродноактивних частинок і продуктів електрохімічних реакцій, які є складовими загального катодного процесу. Крім того, під час паузи можливий перебіг не тільки хімічного відновлення проміжних оксидів тугоплавкого металу адсорбованими атомами водню, а й релаксація осадів і поверхнева дифузія зародків, дислокацій тощо, що забезпечує одержання якісних катодних осадів.

Аналіз структури поверхні окреслених багатокомпонентних систем доцільніше проводити методом атомно-силової мікроскопії АСМ, яка дозволяє вивчати не тільки геометрію поверхні, але і багато фізичних властивостей, які обумовлені саме рельєфом і розмірами кристалітів на поверхні, в тому числі тертя і мікротвердість на мікро- і нанорівні [26], корозійну стійкість та каталітичну активність.

#### Мета роботи

Визначення впливу амплітуди імпульсного струму на склад, морфологію та наноструктуру поверхні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>, а, відповідно, їх мікротвердість, корозійну стійкість та каталітичну активність.

#### Методика виконання експерименту

Покриття наносили на підкладки з міді марки М0, підготовку поверхні зразків проводили за загально прийнятою методикою. Для осадження КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> використовували білігандний цитратно-пірофосфатний електроліт складу, моль/дм<sup>3</sup>: CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,15; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,02; Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – 0,05; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,3; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,1; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5; рН підтримували на рівні 8 додаванням натрію гідроксиду. Температура розчину електроліту T=25°C.

Електроліз проводили із застосуванням потенціостату IC-Pro у скляній комірці за двохелектродною схемою з використанням радіально розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки X18H10T або складених розчинних анодів при варіюванні амплітуди густини струму у межах 4–10 А/дм<sup>2</sup> та тривалості імпульс/пауза 5/10 мс. Співвідношення площі катода і анода забезпечували у межах 1 : (5 – 7), об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм<sup>3</sup>.

Хімічний склад одержаних покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської

спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (CEM). Морфологію поверхні досліджували за допомогою CEM ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

Дослідження топології поверхні проводили на скануючому атомно-силовому зондовому мікроскопі (АСМ) NT-206 контактним методом з використанням зонду CSC-37), кантиліверу В з латеральною розв'язувальною здатністю 3 нм. Область сканування фіксували в межах  $20,0 \times 20,0$  мкм, а висоту рельєфу поверхні фіксували з роздільною здатністю  $256 \times 256$  пікселів. Візуалізацію результатів здійснювали шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-topography карт (висота відображена кольором). Обробку отриманих АСМ-зображень здійснювали за допомогою програмного продукту Explorer Software шляхом аналізу середньо-статистичних амплітудних параметрів шорсткості поверхні згідно з міжнародними стандартами (ISO 4287/1) – середньоарифметичного  $R_a$ , який визначає шорсткість поверхні в вигляді двовимірного арифметичного значення, та середньоквадратичного  $R_q$ , який є визначальною характеристикою шорсткості поверхні. За результатами аналізу профілю поверхні, який будували уздовж перерізу на топографічних картах визначали розмір, форму зерен та наявність анізотропії властивостей. На всіх структурах відмічено тотожність характеристик поверхні на різних ділянках сканування, що дозволило екстраполювати дані на характеристики досліджуваного зразка в цілому.

Мікротвердість поверхневих шарів визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі ПМТ-3 методом індентування алмазної піраміди з кутом при вершині  $136^\circ$  і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 50–100 г, час витримування при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить  $\pm 5\%$  [26]. Мікротвердість підкладки (Ст3) зразка становила  $14 \text{ кг/мм}^2$ .

Каталітичну активність і корозійну стійкість КЕП визначали за результатами поляризаційних вимірювань. Лінійні і циклічні вольтамперограми реєстрували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 і програматора ПР-8, оснащеного спеціальною платою для цифрової реєстрації даних. Для вимірювання використовували стандартну трьохелектродну комірку ЯСЕ-2, допоміжний електрод – платинова спіраль, електрод порівняння – насичений

хлоридсрібний напівелемент. Глибинний показник корозії  $k_h$  у кислому і лужному середовищі визначали за методикою, опрацьованою раніше і наведеною у [9]. Дослідження процесів електроокиснення на електродах з покриттям Co-W-ZrO<sub>2</sub> і платині проводили у лужних водних та водноетанольних розчинах, які готували з реактивів кваліфікації ч.д.а. на дистильованій воді. Температуру розчинів підтримували в інтервалі  $25 \pm 1$  °С. Показником каталітичної активності вважали густину струму при потенціалі напівпіку  $-j_{n/2}$ .

### Обговорення результатів

Аналіз енергодисперсійних рентгенівських спектрів зразків з тернарним покритвом свідчить, що до його складу разом з основними компонентами – кобальтом, вольфрамом і цирконієм, входить певна кількість вуглецю й кисню (рис. 1). Причому, вміст вуглецю практично не залежить від амплітуди густини струму  $i$ , але спостерігається тенденція до підвищення відсотку кобальту, цирконію і кисню при більш високих  $i$ . Імовірно, причиною спостережуваного ефекту є послідовність стадій співвідношення компонентів та інтенсифікація паралельної реакції виділення водню за високої поляризації, яка викликає залуження приелектродного шару. Завдяки значній кількості кисню у складі, яка пов'язана з неповним відновленням вольфраму і гідролізом цирконію (IV), та нерівномірному розподілу компонентів сплаву по поверхні (червоним виділено ділянки включення ZrO<sub>2</sub>, жовтим – WO<sub>3</sub>), такі системи можна розглядати як КЕП загального складу Co-W-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub>.

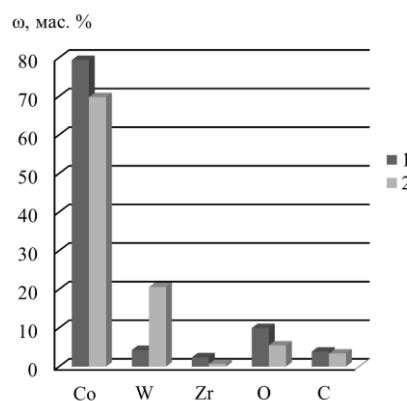
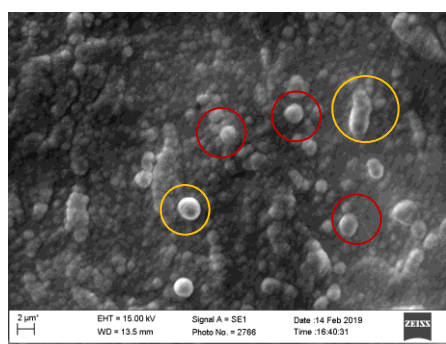


Рис. 1 – Вплив амплітуди імпульсного струму на склад покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>: 1 –  $i = 10 \text{ A/dm}^2$ , 2 –  $i = 4 \text{ A/dm}^2$ ; при  $t_i/t_n = 5/10 \text{ ms}$

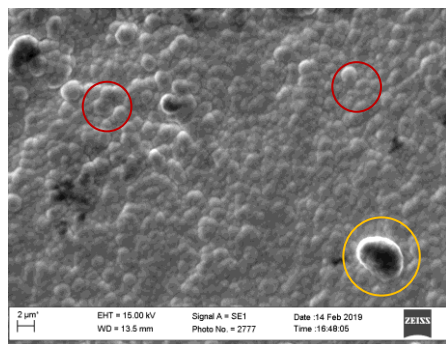
Системи, осаджені при густині імпульсного струму  $4 \text{ A/dm}^2$  за інших ідентичних умов, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму (майже у 5 разів вище, ніж у попередньому випадку) та зниженням відсотку кисню удвічі (рис. 1). Це можна пояснити зниженням

швидкості виділення газоподібного водню та участю ад-атомів водню у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Склад покривів, одержаних за вищезгаданих умов, відповідає КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub>.

Як видно з рисунку 2, поверхня КЕП є рівномірно глобулярною, на якій еліптичні і сфероїдні структури розміром до 100 нм чергуються із агломератами розміром до 1–2 мкм. Цікавим виявляється той факт, що з підвищенням густини струму зменшується розмір кристалітів в упадинах покриву та збільшується кількість агломератів, тобто виступів на поверхні (рис. 2 а). КЕП, осаджені при менших густинах струму, мають більш рівномірну розгалужену поверхню, на якій укрупнені агломерати розташовані не щільно (рис. 2 б).



а

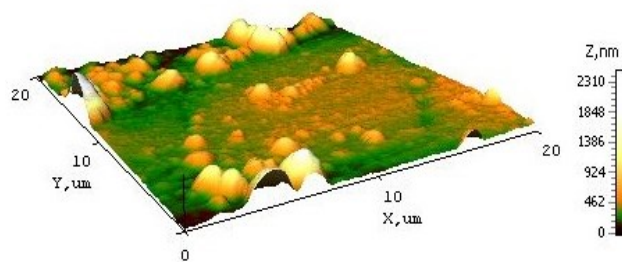


б

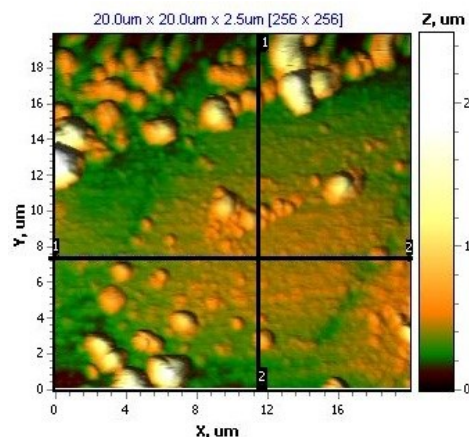
Рис. 2 – Вплив амплітуди імпульсного струму на морфологію покривів Co-W-ZrO<sub>2</sub>: а –  $i=10 \text{ A/dm}^2$ , б –  $i=4 \text{ A/dm}^2$ ; при  $t_i/t_n = 5/10 \text{ мс}$ . Червоним виділено ділянки включення ZrO<sub>2</sub>, жовтим – WO<sub>2</sub>

Більш детальний аналіз морфології та рельєфу поверхні проведено із застосуванням АСМ на зразках з покривами, осадженими за густини імпульсного струму 4 А/дм<sup>2</sup> (рис. 3).

Отримані данні підтверджують, що відмінною ознакою поверхні, що утворюється при електроосадженні, є достатньо рівномірний характер із чергуванням виступів та упадин (рис. 3а, б).



а



б

Рис. 3 – Аналіз топографії поверхні зразка Co-W-ZrO<sub>2</sub> (склад як на рис. 2 б) на полі сканування 20×20 мкм: а – 3D-, б – 2D- карти поверхні

Періодичність упадин складає близько 2 мкм, а глибина упадин досить суттєво відрізняється і ця розбіжність знаходиться в інтервалі від 20 до 100 нм (рис. 4б). Одержані результати відбивають нормальний закон розподілу висот, що свідчить о багатофакторності процесу утворення плівок на електродах. Фрактальна розмірність поверхні  $D_F$ , розрахована за результатами аналізу даних АСМ, становить 2,77, що свідчить про тривимірний (3D) механізм росту кристалів при формуванні покриву.

Параметри шорсткості поверхні, визначені на площі сканування 20×20 мкм становлять відповідно  $Ra$  0,2;  $Rq$  0,2, що є свідченням рівномірно розвинутої поверхні 9 класу шорсткості. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної форми з розмірами кристалітів 80–180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 – 3 мкм, які при детальному огляді їх структури, складаються з менших за розмірами (40–80 нм) субструктур, що схожі до зерен основного шару плівки. Зерна-агломерати розташовані на плівці в довільному порядку та мають схильність до скупчення у певних зонах.

Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати, що використання імпульсного струму сприяє підвищенню вмісту вольфраму в КЕП, забезпечує утворення глобулярної поверхні, більш

рівномірної за рельєфом і складом при менших густинах струму.

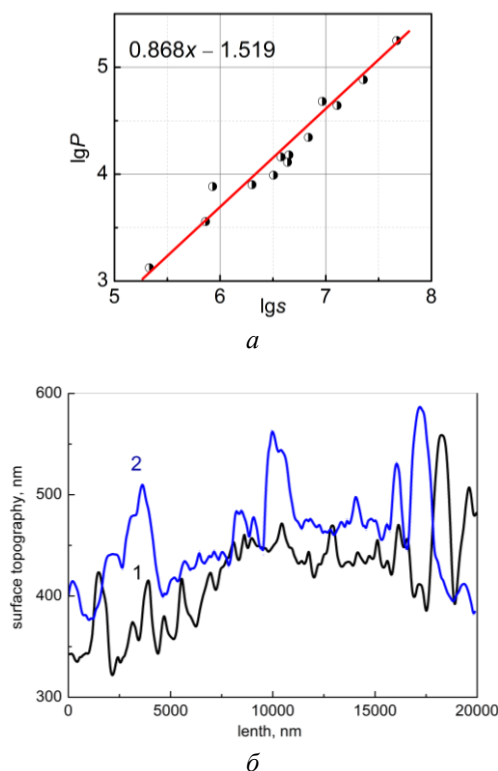


Рис. 4 – Аналіз топографії поверхні зразка Co-W-ZrO<sub>2</sub> складу як на рис. 2 б на полі сканування 20×20 мкм: а – фрактальний аналіз; б – профіль перетину поверхні між маркерами 1 і 2 з рис. 3 б вздовж осей x (1) та y (2)

Такий склад і характер поверхневих шарів є найбільш сприятливим для реалізації підвищених корозійно-механічних характеристик й організації електро-каталітичних процесів [27]. Дійсно мікротвердість і корозійний опір потрібних КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осаджених за густини струму 4 А/дм<sup>2</sup>, на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм<sup>2</sup>.

Залежність мікротвердості  $H_v$  покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub> від катодної густини струму носить екстремальний характер: в інтервалі від 2 до 8 А/дм<sup>2</sup>  $H_v$  збільшується зі зростанням  $i$  і досягає максимуму, що пояснюється зменшенням розмірів зерен і агломератів на поверхні покриття. При  $i = 10$  А/дм<sup>2</sup> мікротвердість покриття сплавом Co-W-ZrO<sub>2</sub> різко знижується (табл. 1) через утворення на поверхні пухких шарів, що розтріскуються, і, вочевидь, містять гідроксиди кобальту.

Встановлено, що залежність мікротвердості КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> від вмісту тугоплавкого компоненту має лінійний характер (рис. 5).

Таблиця 1 – Вплив густини струму на мікротвердість покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	2	4	6	8	10
$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	145	160	172	220	60

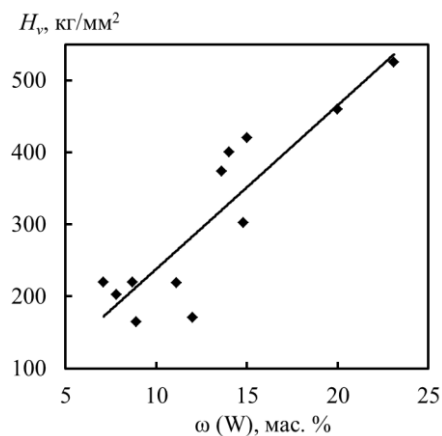


Рис. 5 – Залежність мікротвердості покриттів зразка Co-W-ZrO<sub>2</sub> від вмісту W

Електрокаталітичну активність КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> оцінювали за густиною струму  $j_{n/2}$  при потенціалі напівпіку та порівнювали з показниками платини (табл. 2). Слід зазначити, що потенціали напівпіків для молібденвмісного КЕП є майже тотожними за всіх швидкостей розгортки потенціалу і зростають з підвищенням  $s$ . Відмінність у тенденції зміння  $E_{n/2}$  для композиту Co-W-ZrO<sub>2</sub> можна пояснити підвищеним вмістом вольфраму у КЕП. Це підтверджує участь оксидів тугоплавких металів у процесі окиснення етанолу. Аналіз параметру  $j_{n/2}$  вказує, що каталітична активність КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> у реакції електрохімічного окиснення етанолу вища порівняно із Pt електродом.

На досліджених композитах, які містять перехідні метали змінної валентності, до електрохімічної може додаватись, на наш погляд, наступна хімічна реакція [3], яка асоціюється із участю проміжних оксидів сплавотвірних металів MO<sub>x</sub> у окисненні етанолу. Цей факт, як і мікроглобулярну розгалужену поверхню осадов, можна вважати ключовим у підвищенні каталітичної активності вольфрамвмісних КЕП.

Для досліджених КЕП корозійні процеси протікають переважно з кисневою деполаризацією незалежно від складу агресивного середовища, різниця у корозійній поведінці зумовлена природою продуктів, які утворюються на поверхні. Очікувано, що найбільш позитивні значення потенціалів корозії (табл. 3) характерні для досліджуваних покриттів, що експонуються у кислому середовищі, а найбільш негативні відповідають лужному. Це відбувається за рахунок того, що за своїми хімічними властивостями

вольфрам здатний у присутності окисника утворювати оксиди кислотного характеру, стійкі у кислих середовищах.

Таблиця 2 – Вплив швидкості розгортки потенціалу  $s$  на густину струму окиснення етанолу при потенціалі напівпіку

$s$ , В/с	Pt		Co-W-ZrO <sub>2</sub>	
	$E_{n/2}$ , В	$j_{n/2}$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_{n/2}$ , В	$j_{n/2}$ , мА/см <sup>2</sup>
0,01	-0,15	0,05	0,35	5,3
0,02	-0,12	0,08	0,39	6,4
0,05	-0,12	0,01	0,67	12,2

Таблиця 3 – Корозійні характеристики підкладки і КЕП

Матеріал	pH 3		pH 11	
	$E_{кор}$ , В	$k_h$ , мм/рік	$E_{кор}$ , В	$k_h$ , мм/рік
Сталь Ст3	-0,34	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-0,32	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Co85W14Zr1	-0,18	$3,3 \cdot 10^{-4}$	-0,35	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Co91W7Zr2	-0,27	$3,8 \cdot 10^{-4}$	-0,44	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Порівняння корозійної поведінки підкладки зі сталі і КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> свідчить про те, що стійкість зразків з покриттями зростає на 2 порядки.

Наведені результати висвітлили важливий аспект застосування режимів поляризації для керування складом і морфологією тонкоплівкових покриттів з метою отримання заданого рівня функціональних властивостей поверхні традиційних конструкційних матеріалів. Наступні дослідження буде спрямовано на оптимізацію параметрів електролізу і створення технологічних модулів нанесення сплавів і КЕП кобальту з тугоплавкими елементами.

### Висновки

Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні КЕП кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. КЕП, осаджені при 4 А/дм<sup>2</sup>, відрізняються рівномірно розгалуженою поверхнею. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За параметрами шорсткості поверхні  $Ra$  і  $Rq$  КЕП відносяться до 9 класу шорсткості. Завдяки цьому їх мікротвердість і корозійна стійкість в 2,5 рази перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм<sup>2</sup>, і переважає відповідні характеристики підкладки. Показано, що вольфрамвмісним КЕП притаманні висока каталітична активність і корозійна стійкість у середовищах різної кислотності.

### Список літератури

1. Sidel'nikova S. P., Volodina G. F., Grabko D. Z., Dikumar A. I. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. V. 43. № 6. P. 425–430. doi: 10.3103/S1068375507060038.
2. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V. et al. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Materials science*. 2016. V. 51. № 5. P.701–710. doi: 10.1007/s11003-016-9893-5.
3. Ahmad J., Asami K., Takeuchi A. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition. *Materials Transactions*. 2003. V. 44. № 10. P. 1942–1947.
4. Subramania A., Priya A. R., Muralidharan V. S. Electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits, *Int.J.Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. № 14. P. 2843–2847. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.027.
5. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M. Et al. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012. V. 48. P. 491–520. doi: 10.3103/S1068375512060038.
6. Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni32Fe48Mo20 and Ni52Fe33W15 alloy film on Cu micro wire from ionic liquid containing plating bath. *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 324. P. 281–287. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.087.
7. Silkin S. A., Belevskii S. S., Gradinar' A. S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. V. 46. P. 206–212. doi: 10.3103/S1068375510030026.
8. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings, 2017 4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. V. 213. P. 12–19. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019.
9. Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Ermolenko I. Yu. et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Materials Science*. 2017. V. 53. № 5. P. 680–686. doi: 10.1007/s11003-017-0009-7.
10. Yaponseva Y. S., Dikumar A. I., Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. V. 50. P. 330–337. doi: 10.3103/S1068375514040139.
11. Gomez E., Pellicer E., Vallès E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanalytical Chemistry*. 2003. V. 556. P. 137–145. doi: 10.1016/S0022-0728(03)00339-5.
12. Prasad S., Marinho F. A., Santana F. S. M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2000. № 4. P. 423–432. doi: 10.1590/S0104-66322000000400007.
13. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co–Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *J.*



*Solid State Electrochemistry*. 2004. V. 8. P. 497–504. doi: 10.1007/s10008-004-0495-z.

14. Kublanovskii V. S., Yaponseva Yu. S., Troshchenkov Yu. N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian J. Applied Electrochemistry*. 2010. V. 8, № 3. P. 440–444. doi: 10.1134/S1070427210030134.
15. Shulman A. I., Belevskii S. S., Yushchenko S. P., Dikumar A. I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. V. 50, № 1. P. 9–17. doi: 10.3103/S106837551401013X.
16. Sillen L. G., Martell A. E. *Stability constants of Metal ion Complexes*. London: The chemical society, 1971. 865 p.
17. Bednar A. J., Jones W. T., Boyd R. E. et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*. 2008. V. 37, № 1. P. 229–233. doi: 10.2134/jeq2007.0305.
18. Belevskii S. S., Kosova A. P., Yushchenko S. P. et al. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011. V. 47. Iss. 4. doi: 10.3103/S1068375511010042.
19. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co-Mo-W alloys. *J. Applied Electrochemistry*. 2008. V. 38. P. 1771. doi: 10.1007/s10800-008-9628-x.
20. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A. et al. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co-W coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 206. № 19-20, P. 4262–4369. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.036.
21. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. V. 445. P. 298–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
22. Jiang L., Lu J., Pan S. et al. Effect of rare earth salt and perpendicular magnetic field on corrosion resistance and microstructure of CoMoP film in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2010. №7. P. 2188–2200.
23. Bobanova Zh. I., Dikumar A. I., Cesiulis H. et al. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochemistry*. 2009. V. 45, № 8. P. 895–901. doi: 10.1134/S1023193509080096.
24. Tsyntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*. 2009. № 48. P. 419–428. doi: 10.1007/s11106-009-9150-7.
25. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale research letters*. 2017. V. 12. № 1. P. 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.
26. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. New York-London: Springer Science & Business Media Press, 2012. 202 p.
27. Karakurkchi A., Sakhnenko N., Ved' M. et al. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. V. 89. P. 12–18. doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885.

## References (transliterated)

1. Sidel'nikova S. P., Volodina G. F., Grabko D. Z., Dikumar A. I. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, V. 43, no 6, p. 425–430. doi: 10.3103/S1068375507060038.
2. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V. et al. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys. *Materials science*, 2016, V. 51, no 5, p.701–710. doi: 10.1007/s11003-016-9893-5.
3. Ahmad J., Asami K., Takeuchi A. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition. *Materials Transactions*, 2003, V. 44, no 10, p. 1942–1947.
4. Subramania A., Priya A. R., Muralidharan V. S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. *Int.J.Hydrogen Energy*, 2007, V. 32, no. 14, p. 2843–2847. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.027.
5. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M. Et al. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, V. 48, p. 491–520, doi:10.3103/S1068375512060038.
6. Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni<sub>32</sub>Fe<sub>48</sub>Mo<sub>20</sub> and Ni<sub>52</sub>Fe<sub>33</sub>W<sub>15</sub> alloy film on Cu microwire from ionic liquid containing plating bath. *Surface and Coatings Technology*. 2017, V. 324, p. 281–287, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.087.
7. Silkin, S. A., Belevskii, S. S., Gradinar', A. S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, V. 46, p. 206–212, doi: 10.3103/S1068375510030026.
8. Yar-Mukhamedova G. Sh., Sakhnenko N. D., Ved' M. V. et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings. 4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, V. 213, p. 12–19, doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019.
9. Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Ermolenko I. Yu. et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Materials Science*, 2017, V. 53, no. 5, p. 680–686, doi: 10.1007/s11003-017-0009-7.
10. Yaponseva Y. S., Dikumar A. I. & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, V. 50, p. 330–337, doi: 10.3103/S1068375514040139.
11. Gomez E., Pellicer E., Vallès E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2003, V. 556, p. 137–145, doi: 10.1016/S0022-0728(03)00339-5.
12. Prasad S., Marinho F. A., Santana F. S. M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, no. 4, p. 423–432, doi: 10.1590/S0104-66322000000400007.
13. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co-Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *J. Solid State Electrochemistry*, 2004, V. 8, p. 497–504, doi: 10.1007/s10008-004-0495-z.

14. Kublanovskii V. S., Yapontseva Yu. S., Troshchenkov Yu. N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian J. Applied Electrochemistry*, 2010, V. 8, no. 3, p. 440–444, doi: 10.1134/S1070427210030134.
15. Shulman A. I., Belevskii S. S., Yushchenko S. P., Dikumar A. I. Role of Complexation in Forming Composition of Co–W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, V. 50, no. 1, p. 9–17, doi: 10.3103/S106837551401013X.
16. Sillen L. G., Martell A. E. *Stability constants of Metal ion Complexes*. London: The chemical society, 1971, 865 p.
17. Bednar A. J., Jones W. T., Boyd R. E. et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*, 2008, V. 37, no. 1, p. 229–233, doi: 10.2134/jeq2007.0305.
18. Belevskii S. S., Kosova A. P., Yushchenko S. P. et al. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, V. 47, Iss. 4, doi: 10.3103/S1068375511010042.
19. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co–Mo–W alloys. *J. Applied Electrochemistry*, 2008, V. 38, p. 1771, doi: 10.1007/s10800-008-9628-x.
20. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A. et al. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2012, V. 206, no. 19-20, p. 4262–4369, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.036.
21. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten, *Applied Surface Science*, 2018, V. 445, p. 298–307, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
22. Jiang L., Lu J., Pan S. et al. Effect of rare earth salt and perpendicular magnetic field on corrosion resistance and microstructure of CoMoP film in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, no. 7, p. 2188–2200.
23. Bobanova Zh. I., Dikumar A. I., Cesiulis H. et al. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochemistry*, 2009, V. 45, no 8, p. 895–901, doi: 10.1134/S1023193509080096.
24. Tsyntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*, 2009, no. 48, p. 419–428, doi: 10.1007/s11106-009-9150-7.
25. Yermolenko I. Y., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo, *Nanoscale research letters*, 2017, V. 12, no. 1, p. 352, doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.
26. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. New York-London: Springer Science & Business Media Press, 2012, 202 p.
27. Karakurkchi A., Sakhnenko N., Ved' M. et al. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, V. 89, p. 12–18, doi: 10.15587/1729-4061.2017.109885.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Ненастіна Тетяна Олександрівна** – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

**Tetiana Nenastina** – Ph.D., Assoc. prof., The department of technology of road-construction materials and chemistry, Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

**Ведь Марина Віталіївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5719-6284; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Maryna Ved'** – Dr. Sci., Prof., department of general and inorganic chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-5719-6284; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Сахненко Микола Дмитрович** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Nikolai Sakhnenko** – Dr. Sci., Prof., department of physical chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

**Зубанова Светлана Ивановна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6673-6681; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

**Svetlana Zyubanova** – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", senior researcher department of physical chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-6673-6681; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

Ненастіна Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Зубанова С. І. Вплив морфології поверхні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub> на функціональні властивості сплавів. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 2 (4). С. 0–8. doi:10.20998/2413-4295.2020.02.14.



Please cite this article as:

Nenastina T., Ved' M., Sakhnenko M., Zubanova S. The effect of surface morphology of Co-W-ZrO<sub>2</sub> electrolytic composite coatings on the functional properties of alloys. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 2 (4), pp. 0– 8, doi:10.20998/2413-4295.2020.02.14.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Ненастина Т. А., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Зюбанова С. И. Влияние морфологии поверхности композиционных электролитических покрытий Co-W-ZrO<sub>2</sub> на функциональные свойства сплавов. *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 2 (4). С. 0– 8. doi: 10.20998/2413-4295.2020.02.14.

**АНОТАЦІЯ** Доказана возможность электросинтеза и управления составом и морфологией поверхности композиционных электролитических покрытий кобальта с тугоплавкими металлами варьированием плотности импульсного тока. Композиты, осажденные на медную подложку из билигандных цитратно-пирофосфатных электролитов при плотности импульсного тока 4 А/дм<sup>2</sup>, отличаются развитой поверхностью и более равномерным распределением компонентов по поверхности, повышенным содержанием вольфрама, почти в 5 раз превосходящим покрытия, осажденные при 10 А/дм<sup>2</sup>, и снижением процента кислорода вдвое (до 5,5%). Это объясняется торможением реакции выделения газообразного водорода и участием ад-атомов водорода в химическом восстановлении промежуточных оксидов вольфрама до металла при прерывании поляризации. Покрытия, полученные с использованием импульсного тока, можно считать композитами состава Co-W-ZrO<sub>2</sub>, в которых оксидная фаза образуется непосредственно в электродном процессе как интермедиат неполного восстановления вольфрамов. Топография пленок отличается наличием зерен эллиптической и сферической формы с размерами кристаллитов 80–180 нм. На основной поверхности встречаются выступы (крупные зерна) диаметром 1–3 мкм. Фрактальная размерность поверхности составляет 2,77, что свидетельствует о 3D механизме роста кристаллов при формировании покрытия. По параметрам шероховатости поверхности Ra и Rq покрытия относятся к 9 классу шероховатости. Благодаря количественному составу, морфологии и фрактальности поверхности микро твердость и коррозионная стойкость систем Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осажденных при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>, на 20% превышают параметры покрытий, полученных при 10 А/дм<sup>2</sup>, и в 3 раза превышает соответствующие характеристики подложки. Показано, что вольфрам содержащие КЭП проявляют каталитическую активность в реакции окисления этанола и коррозионную стойкость в средах различной кислотности.

**Ключевые слова:** композиционные электролитические покрытия; импульсный электролиз; вольфрам; кобальт; цирконий; фрактальный анализ поверхности; каталитическая активность; коррозионная стойкость

Надійшла (received) 28.04.2020